



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63050478 A**(43) Date of publication of application: **03.03.88**

(51) Int. Cl

C23C 16/50**B01J 19/08****C23C 16/26****C23C 16/30**(21) Application number: **61193934**(71) Applicant: **TOKYO GAS CO LTD**(22) Date of filing: **21.08.86**(72) Inventor: **OKAZAKI SACHIKO
KOKOMA MASUHIRO**

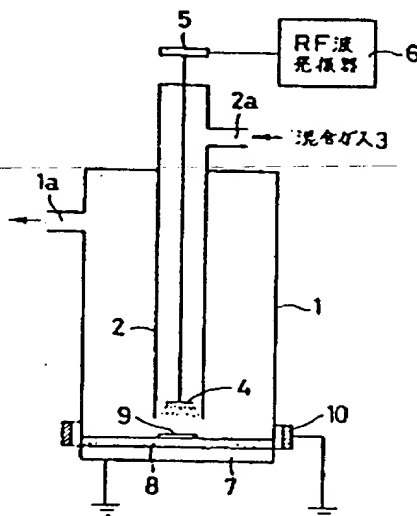
(54) FORMATION OF THIN FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To form a uniform thin film at a low cost and a high rate by converting a gaseous mixture prepd. by properly diluting a gas contg. a film forming component with a rare gas into plasma by glow discharge under a pressure close to atmospheric pressure.

CONSTITUTION: A substrate 9 such as a metallic plate is placed on a support plate 7 with an insulating plate 8 in-between in a reactor 1. A gaseous mixture 3 consisting of about 90% rare gas such as He, a gaseous hydrocarbon contg. a film forming component such as CH_4 and a dehydrogenating gas such as a halogenated hydrocarbon is introduced into the reactor 1 from the feed hole 2a of an inner tube 2 through the tube 2 so as to regulate the internal pressure of the reactor 1 to about 200Torr/W2 atm, preferably about 1 atm. Glow discharge is then caused between a counter electrode 4 in the lower part of the inner tube 2 and an external electrode 10 with an RF wave generator 6 to convert the gaseous mixture 3 into plasma. The hydrocarbon in the mixture 3 is decomposed and a thin carbon film is formed on the substrate 9.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio



*but
no frequency
is shown*

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-60412

(24)(44)公告日 平成6年(1994)8月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/50		7325-4K		
// B 0 1 J 19/08	A	9151-4G		
C 2 3 C 16/26		7325-4K		
H 0 1 L 21/205				

発明の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願昭61-193934	(71)出願人	999999999 東京瓦斯株式会社 東京都港区海岸1丁目5番20号
(22)出願日	昭和61年(1986)8月21日	(72)発明者	岡崎 幸子 東京都杉並区高井戸東2丁目20番11号
(65)公開番号	特開昭63-50478	(72)発明者	小駒 益弘 埼玉県和光市新倉843の15
(43)公開日	昭和63年(1988)3月3日	(74)代理人	弁理士 鈴木 弘男
		審査官	木梨 貞男
		(56)参考文献	特開 昭51-107767(JP, A)

(54)【発明の名称】 薄膜形成法

【特許請求の範囲】

【請求項1】200 Torrから2気圧の範囲内の圧力下で、90%以上の希ガスと膜成分を含む気体との混合ガスをグロー放電によりプラズマ状となし、基板上に薄膜として形成することを特徴とする薄膜形成法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は炭素膜やフッ化炭素膜などの薄膜を金属やセラミック上などに形成する薄膜形成法に関する。

(従来技術)

従来、固体材料の表面に薄膜を形成したり、コーティング処理をして材料を保護したり材料表面の接着性や撥水性を向上させる技術が知られている。

たとえば、炭素材料は耐熱性や対摩耗性にすぐれ、高い熱伝導性を有し、自己潤滑性があることから、薄膜にし

て軸受や工具などの表面を被覆したり、放熱機能を高めるために電子回路基板表面を被覆したりすることが考えられている。

またフッ化炭素膜はそのすぐれた撥水性や潤滑性が知られており、これらの性質を利用した家庭用品や工業品が作られている。

ところで固体材料の表面処理法の一つに低温プラズマを利用した薄膜形成技術が知られている。

前述した炭素膜については、たとえば特開昭59-26906号や特開昭60-210597号に最近の製造技術が開示されている。前者においては、真空容器内において炭化水素系物質をRF高周波電界の作用によりプラズマ状とし、シリコン基板およびスライドガラス基板上にアモルファス炭素膜を析出形成させ、後者においてはC≦20の炭化水素を原料とし、H₂ガスとの混合ガス

を $10^9 \sim 10^{12} \text{ Hz}$ のマイクロ波を使用し低圧($10^0 \sim 10^{-2} \text{ Torr}$)下にてプラズマ化し、SiまたはSi化合物基板上にダイヤモンド薄膜を生成させる。

いずれの方法においても高度の真空雰囲気が必要であり、そのための装置が高価となり、特に大面積の表面処理となると設備が著しく高価となり、実用上問題があった。

一方、前述したフッ化炭素膜については、たとえば特公昭60-32120号に、 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ ミリバールの真空雰囲気内で直流または交流の高電圧を印加してグロー放電させながら加熱蒸発するフッ素樹脂を金属表面に蒸着させてフッ素樹脂の薄膜を形成する方法が開示されている。この場合も高度の真空雰囲気を必要とするので設備が高価になるという問題がある。

(発明の目的および構成)

本発明は上記の点にかんがみてなされたもので、大気圧に近い圧力下で炭素膜やフッ化炭素膜などの薄膜を形成することを可能にすることを目的とし、この目的を達成するために、 200 Torr から2気圧の範囲内の圧力下で、90%以上の希ガスと膜成分を含む気体との混合ガスをグロー放電によりプラズマ状となし、基板上に薄膜として形成するものである。

(実施例)

以下に本発明の実施例を説明する。

第1図は本発明により、炭素膜を形成する装置の概略線図である。

1は内部が大気圧に維持された反応容器で、内部中央に内筒2が伸び内筒2の上部にプラズマ重合に関与する希ガスと炭化水素などとの混合ガス3が供給される供給口2aが設けられている。また内筒2の下端近くには対極(高電圧極)4が設けられ、この対極4には高電圧入力部5を介してRF発振器6からRF(無線周波)周波数をもつ電力が供給される。反応容器1の上部には混合ガスの排出口1aが設けられている。

反応容器1の底には試料極(低電圧極)として作用するたとえばステンレスのような導電性支持基板7が設けられ、その上にカプトンなどの絶縁材料から成る絶縁板8が置かれ、その上に炭素膜を形成すべき基板9が置かれる。支持基板7は通常はアースされている。10は反応容器の外側に巻いた銅箔の外部電極を示すが、この外部電極10があれば支持基板7は導電性である必要はない。

第2図は反応容器1の底部に置かれる基板9の様子を示したものである。

反応容器1の内部圧力は従来のこの種の装置よりはるかに高い 200 Torr から2気圧の範囲内で用いることができるが大気圧で利用することが最も好ましい。

反応に用いられる混合ガスは、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどの希ガスと、メタン、エタン、プロパン、ブタンなどの炭化水素ガスと、反応の初期において炭素膜中

に侵入する水素を引抜くためのハロゲン化炭化水素、ハロゲン、酸素、水素、 NF_3 、 SF_6 、 CF_4 などの水素引抜きガスとから成り、成分比率は希ガスが90%以上、その他のガスが10%以下である。希ガスは1種類だけでなく他の希ガスとの混合気体でもよい。

この種の薄膜形成に利用されるプラズマはグロー放電、コロナ放電、無声放電、アーク放電など各種の放電により形成されるが、グロー放電を除く他の放電はストリーマと呼ばれる火花柱が形成されやすく電流が局部的に流れ、結果的に一方の電極を構成する固体材料(本発明における基板9に相当する)の特定場所にエネルギーが集中して材料表面に多数のピンホールを生じ膜質を著しく低下せしめる。そこでこのような欠陥を伴わないグロー放電が望まれるが、通常グロー放電は大気圧に近い圧力下では容易に生じない。

ところが希ガスは放電により励起され易く、多くの準安定状態を有していて励起状態の活性粒子を多く作ることができる。高い励起状態の活性粒子が高密度に存在すると炭化水素やハロゲン化炭化水素の解離度をあげることが容易になる。また希ガス中ではイオンが拡散し易くなるために放電を広げる機能もある。本発明は希ガスのこのような性質に着目して大気圧に近い圧力下でのグロー放電を可能にしている。

本発明で炭素膜を形成する基板9としては金属材料、セラミックスまたはガラスなどの無機材料、あるいは高分子材料などの有機材料であり、金属材料を試料とし導電性の支持基板7を用いる場合は放電の局所化を防ぐために絶縁板8が必要であるが、非導電性材料の場合は絶縁板8は不要である。

次に本発明により炭素膜を形成した実施例を示す。

He と CH_4 を99:1の割合で混合して成る混合ガスを毎分4、 000 cm^3 の流速で1気圧(760 Torr)の反応容器内に通しガラス基板(常温)上に炭素膜を形成した。反応時間は10分であり、膜成長速度は0.7ミクロン/10分であった。反応中は試料表面全体にグロー放電が認められ、ガラス基板上に形成された膜は褐色、均一であった。

一方、混合ガス中の希ガスの成分割合を変えて反応容器内のプラズマの状況を観測したところ次のような結果が認められた。 $\text{He}:\text{CH}_4$ の割合が、97:3、95:5では広がりのあるグロー放電が生ずるが、92:8になるとグロー放電の広がりが狭くなり、90:10になるとグロー放電に代ってコロナ放電が観測された。成分割合が89.5:10.5になると火花放電が観測された。

次に本発明によるフッ化炭素膜を形成する場合について説明する。

第1図の装置を用い、混合ガスとして次の(イ)～

(ニ)のいずれかを用いる。ただし、希ガスはヘリウム、ネオン、アルゴンの単体または混合体であるが、膜

に対するスパッタリングを最小とするため質量の軽いヘリウムが望ましい。

(イ) 希ガスと炭化水素ガスとフッ素の混合ガス（フッ素に代えて NF_3 または SF_6 でもよい）

(ロ) 上記（イ）に膜中の水素引き抜き用のフッ素以外のハロゲンまたは水素を加えた混合ガス

(ハ) 希ガスとフッ化炭化水素（ CF_4 を含む）と炭化水素の混合ガス

(ニ) 上記（ハ）に膜中の水素引き抜き用のフッ素以外のハロゲンまたは水素を加えた混合ガス

次に本発明に従ってフッ化炭素膜を形成した実施例を説明する。

CH_4 と CF_4 と He とを1:1:98の割合で混合して成る混合ガスを毎分4,000 cm^3 の流速で1気圧（760Torr）の反応容器内に通しステンレス薄板（常温）上にフッ化炭素膜を形成した。反応時間は2分であり、形成された膜は褐色であった。この実験で混合ガスの成分中 CF_4 の割合を増していくと、グロー放電の広がり次第に狭くなっていき、 $\text{CH}_4:\text{CF}_4:\text{He}$ が1:9:90になると、グロー放電がコロナ放電になってしまうことが確認された。

第1の実施例に従って作った炭素膜（厚さ7437Å）および第2の実施例に従って作ったフッ化炭素膜（厚さ約100Å）について赤外分光分析器を用いて赤外光の透過度を測定した結果は第3図（イ）および（ロ）に示すようになる。この分析結果から、炭化水素（CH）の赤外吸収波長である

3000.0 cm^{-1} （33,898Å）とフッ化炭素の赤外吸収波長である1199.1 cm^{-1} （83,395Å）に透過度の落込みが認められ、炭素膜とフッ化炭素膜の存在が確認できる。

本発明により形成される薄膜の1つであるフッ化炭素膜はすぐれた撥水性を有することが従来から知られている

ので、凝縮型熱交換器のフィンに本発明の方法でフッ化炭素膜を形成すれば撥水性のすぐれた滴状凝縮面が得られフィンに水滴が付着しにくくなり、熱交換能力の低下を防止することができる。

以上本発明を炭素膜とフッ化炭素膜について例示したが、本発明はたとえば窒化けい素膜、アモルファスシリコン、炭化けい素膜などその他の薄膜の形成にも同様に適用することができることはもちろんである。

（発明の効果）

以上説明したように、本発明においては、200Torrから2気圧の範囲内の圧力下で、90%以上の希ガスと膜成分を含む気体との混合ガスをグロー放電によりプラズマ状となし、基板の上に薄膜として形成するようにしたので、真空雰囲気形成のための真空ポンプ、真空バルブ、特殊な溶接を要するベルジャーなどの真空設備が不要となり、設備コストを大幅に低くできる。さらに薄膜を形成する基板の面積が大きくても大気圧下の設備で間に合うのでコスト上有利である。また圧力が高いので従来法より膜成長速度も大きくなる。

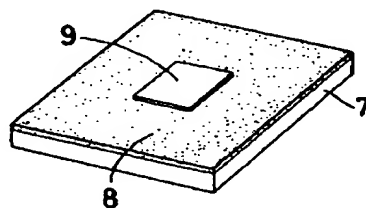
なお、本発明によればグロー放電によるプラズマを利用した方法であるから熱交換器の放熱フィンのような複雑な形状の基板面にも低コストで薄膜を均一にコーティングすることができる。

【図面の簡単な説明】

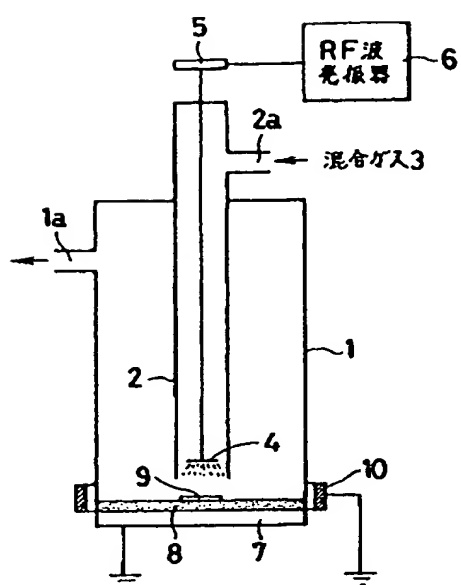
第1図は本発明による薄膜形成法を実施する装置の概略線図、第2図は第1図に示した装置の部分拡大斜視図、第3図は本発明により形成した薄膜の赤外分光分析の結果を示すグラフである。

1……反応容器、2……内筒、2a……混合ガス供給口、3……混合ガス、4……対極、6……RF発振器、7……支持基板（試料極）、8……絶縁板、9……基板、10……外部電極

【第2図】



【第1図】



【第3図】

